

FORMATION OF FILM ON METAL SURFACE**Publication number:** JP59064781**Publication date:** 1984-04-12**Inventor:** TERADA HARUMI; ODA NOBUYUKI; TSUBAKI SHINICHI**Applicant:** NIHON PARKERIZING**Classification:****- International:** C23C22/68; B05D3/10; C23C22/34; C23C22/48; C23C22/60; C23C22/83; B05D3/10; C23C22/05; C23C22/82; (IPC1-7): B05D3/10; C23F7/00**- European:** C23C22/34; C23C22/48; C23C22/60; C23C22/83**Application number:** JP19820171671 19820930**Priority number(s):** JP19820171671 19820930**Also published as:**

EP0153973 (A1)

DE3408573 (A1)

[Report a data error here](#)**Abstract of JP59064781**

PURPOSE: To form a film excellent in corrosion resistance and close adhesiveness with a paint, by a public nuisance free treating method wherein a solution containing a organosilicon monomer having different reactive groups and fluorine compounds of Ti and Zr is applied to the surface of a metal to be dried. **CONSTITUTION:** To the surface of a steel plate, a zinc plated steel plate or an Al plate, an aqueous solution or an alcohol mixed aqueous solution containing an organosilicon monomer (a silane coupling agent) having two or more different reactive groups in its molecule and one or more fluorine compounds of Ti and Zr is applied and subsequently dried by hot air to form a film having excellent corrosion resistance and close adhesiveness with a paint suitable as under coat treatment of the paint in a film amount of about 10-300nm..

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—64781

⑮ Int. Cl.³
C 23 F 7/00
B 05 D 3/10

識別記号 庁内整理番号
7511—4K
7048—4P

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月12日

発明の数 1
審査請求 有

(全 5 頁)

⑭ 金属表面の皮膜形成方法

日本パーカライジング株式会社
技術研究所内

⑯ 特 願 昭57—171671

⑰ 発 明 者 緒紳一

⑱ 出 願 昭57(1982)9月30日

東京都大田区仲池上 3—14—12

⑲ 発 明 者 寺田治美

日本パーカライジング株式会社
技術研究所内

東京都大田区仲池上 2—14—12

日本パーカライジング株式会社
技術研究所内

⑳ 出 願 人 日本パーカライジング株式会社
東京都中央区日本橋一丁目15番
1号

㉑ 発 明 者 小田信行

東京都大田区仲池上 2—14—12

㉒ 代 理 人 弁理士 秋元輝雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

金属表面の皮膜形成方法

2. 特許請求の範囲

分子内に、二個以上の異なる反応基を持つ有機ケイ素単量体の、一種又は二種以上と、チタニウム及び又はジルコニウムの弗素化合物の群より選ばれた一種又は二種以上とを含有する水溶液、或いは、アルコールと水の水溶液を、金属表面に塗布したのち乾燥させることを特徴とする金属表面の皮膜形成方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、分子内に二個以上の異なる反応基を持つ有機ケイ素単量体、いわゆるシランカップリング剤と、チタニウム及び又はジルコニウムの弗素化合物とからなる水溶液又はアルコール混合水溶液を、金属表面に塗布し、乾燥することにより、耐食性及び塗料密着性の優れた皮膜を形成させる表面処理方法に関するものである。

従来、金属の耐食性と塗料密着性を向上させる

方法としては、クロム酸塩処理又はリン酸塩処理などが一般に行なわれている。クロム酸塩処理においては、化成皮膜は経時的に塗料密着性が低下するという欠点があり、又、クロム酸公害防止のための排水処理等に於て難点があること。更に、化成皮膜からのクロム酸の溶出による二次公害発生源としての危険性がとるなりなどの問題がある。又、リン酸塩処理法では通常リン酸亜鉛系、リン酸鉄系などの皮膜処理が行なわれているが、リン酸亜鉛系皮膜は結晶性皮膜であり、塗装下地として使用した場合、その膜層にもよるが、折曲や加工等で結晶皮膜が破壊される等の問題がある。リン酸鉄系皮膜の場合には、リン酸亜鉛系皮膜に比較して皮膜が薄く耐食性が不十分なため、通常クロム酸塩等の後処理が行なわれている。

本発明の目的は、前記した欠点を除去し、無公害表面処理法を開発したものであり、排水処理等に有利な塗布乾燥剤で、塗装等の下地処理として、耐食性、塗料密着性の優れた表面処理法を提供することにある。

本発明者らは、前記の点のない無公害表面処理法について鋭意検討を行なった結果、分子内に二個以上の異なる反応基を持つ有機ケイ素単量体（以下シランカップリング剤と略称する）の一種又は二種以上と、チタニウム及び又はジルコニウムの弗素化合物の部より選ばれた一種又は二種以上を含有する水溶液又はアルコール混合水溶液を金属表面に塗布したのち、水洗することなく塗布物を乾燥させることにより、耐食性及び塗料密着性の優れた皮膜を形成させることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明の一つの成分であるシランカップリング剤は、無機質材料と有機質材料とを化学的に結合する性質があり、既に、工業製品の接着剤として広く利用されているが、金属と塗料、高分子樹脂などの有機質材料との接着性、密着性を向上させるためにシランカップリング剤を金属表面に塗布し、金属表面処理皮膜として適用した場合、塗料、高分子樹脂等の塗膜の金属への密着性は向上し、処理効果は認められる。しかし、金属表面処理の

最大の目的である金属表面の耐食性の向上に対しては期待すべき効果は認められなく、実用的な金属表面処理皮膜として利用するには欠点があった。又、シランカップリング剤を金属表面処理液の組成成分に利用した公知技術として、特開昭51- 63328、特開昭51- 119338、特開昭52- 136444、特公昭55- 41711、特公昭55- 41713、特公昭55- 41712などがあり、此等の発明における金属表面処理液は、水溶性又は水分散性高分子樹脂、リン酸塩、シリカ及び、チタニウム、ジルコニウム、モリブデン等の酸化物を配合したもの又は、有機化合物を含む処理液にシランカップリング剤を配合したものであるが、本発明者らは、塗料密着性の向上と共に、耐食性の向上、改善を計るため種々検討した結果、水溶性又は水分散性高分子樹脂、リン酸塩、シリカ等を組成成分として使用することなく、シランカップリング剤の水溶液又はアルコール水溶液に、水溶性のチタニウム及び又はジルコニウムの弗素化合物の水溶液を添加して、混合溶液とした組成液を金属表面に塗布したのち乾

燥させることにより、その表面に塗料密着性及び耐食性の優れた皮膜が形成されることを見出した。本発明の表面処理液は、極めて安定しているので、その処理液を適用した場合に組成成分などの沈殿の発生は無く、また、工業的規模で連続的に安定して金属表面を処理することができ、その表面に塗料密着性、耐食性の優れた皮膜を形成させることができたので適用性が高いことも見出した。チタニウム及び又はジルコニウムの弗素化合物を添加することにより耐食性が著しく向上改善される理由は明確ではないが、本発明の組成水溶液の金属への塗布乾燥の皮膜形成過程、又は、続いて行なわれる塗料、高分子樹脂などの塗膜形成過程で、シランカップリング剤成分と、チタニウム及び又はジルコニウムの弗素化合物との結合により、物理的、化学的に安定な複合皮膜が形成されるものと考えられる。更に、金属表面処理液に於て、弗素イオン、弗素化合物がリン酸イオン、リン酸塩に比べ、金属表面の不働態皮膜を良く溶解し、活性化することが知られているが、本発明

処理液に存在する弗素イオン、弗素化合物が塗布乾燥の皮膜形成過程で金属表面と反応し、金属と皮膜との結合を向上するものと考えられる。

本発明のもう一つの目的は、極めて薄い（約300 Å）程度の皮膜層で塗料及び高分子樹脂の塗膜の下地処理として優れた耐食性、塗膜密着性を得ることであるが、この目的もまた本発明により達成されたのである。

本発明者等は、従来の公知技術に属さない新規な金属表面処理液、即ちシランカップリング剤と、チタニウム及び又はジルコニウムの弗素化合物とを組成とする金属表面処理液を金属表面に塗布したのち乾燥させることにより、その表面に優れた耐食性、塗料密着性を有する皮膜を形成させることを見出して本発明を完成した。

本発明に於ける、「分子内に二個以上の異なる反応基を持つ有機ケイ素単量体」いわゆるシランカップリング剤とは、無機質と化学結合する反応基（メトキシ基、エトキシ基、シラノール基など）と、有機質材料（合成樹脂など）と化学結合する

反応基(ビニル基、エポキシ基、メタアクリル基、アミノ基など)を、分子内に持つ有機ケイ素単量体であり、かかる化合物としては、トリメチルメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、ジビニルジメトキシシラン、γ-グリッドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタアクリロキシプロピルトリメトキシシランなどをあげることができる。チタニウム及び又はジルコニウムの弗素化合物の群としては、チタン弗化水素酸、チタン弗化アンモン、ジルコニ弗化水素酸、ジルコニ弗化アンモンなどであり、又、チタニウム及び又はジルコニウムの金属、酸化物、水酸化物、炭酸アンモニウム塩及び、有機化合物を弗酸と反応させ、チタニウム又は、ジルコニウムの弗素化合物として水溶化し、使用することも

できる。

本発明に於けるシランカップリング剤の濃度は、0.5～100 g/l、好ましくは、1～50 g/lである。0.5 g/l以下では、シランカップリング剤の効果が認められなくなり、100 g/l以上ではシランカップリング剤の効果をそれ以上著しく向上させることは期待できず、しかも経済的ではない。第二成分であるチタニウム及び又はジルコニウムの弗素化合物の濃度は、チタニウム及び又はジルコニウム換算で0.01～5 g/l、好ましくは0.05～1.0 g/lである。0.01 g/l以下ではチタニウム及び又はジルコニウムの弗素化合物の効果が認められなくなり、5 g/l以上では経済的ではない。シランカップリング剤とチタニウム及び又はジルコニウムの弗素化合物との比率は10～200:1(チタニウム、ジルコニウム換算値)、好ましくは30～100:1である。

又、本発明の表面処理液には、必要に応じてシランカップリング剤の水中に於ける濃度成分の可溶化剤、安定化剤としてメタノール、エタノール、

プロパノールなどのアルコール類を添加する。

本発明の実施に供される被処理物としては、通常の金属、例えば、鋼、合金鋼、アルミニウム及びアルミニウム合金、亜鉛及び亜鉛合金、亜鉛メッキ及び亜鉛メッキ鋼材、スズメッキ及びスズメッキ鋼材、などのほか、通常のリン酸亜鉛又はリン酸鉄処理鋼材、リン酸亜鉛処理亜鉛メッキ鋼材、リン酸塩処理スズメッキ鋼材、クロノート処理亜鉛メッキ鋼材などをあげることができる。本発明の皮膜形成方法は前者の金属類に対しては、直接的表面処理効果即ち、その金属表面に耐食性並に塗料密着性の優れた皮膜を形成させる効果を付与するために適用するものであり、後者のリン酸塩処理鋼材、クロノート処理鋼材等に対しては、すでに処理されているそれ等の皮膜の後処理効果即ち、それ等の皮膜の耐食性並に塗料密着性を更に向上させる効果を付与することを目的として適用するのである。

本発明の表面処理液の塗布は、従来公知の方法例えば、ヘケ塗り、スプレー塗り、ロール塗り、

浸漬塗りなどの何れの方法でも適用できる。

本発明の表面処理液の塗布後の乾燥は、通常の乾燥手段を用いることができ、乾燥温度としては50～300℃の範囲内の任意を選ぶことができる。

次に、本発明における実施例を示す。

実施例1

処理液組成

ビニルトリエトキシシラン (信越化学工業製、 商品名KBE1003)	10 g	} 水で1 lに調 整。この時の pHは4.0 であつた。
メタノール	100 g	
チタン弗化アンモン	1 g	

鋼板、亜鉛メッキ鋼板及びアルミニウム板を、アルカリ性脱脂剤(登録商標パーコクリーナー364号、日本パーカライズン製)の1%加熱水溶液を用いて洗浄した後、上記処理液を5秒間浸漬後ロール絞りをを行い、125℃温風で30秒間乾燥を行なつた。得た被処理板を、アクリル系塗料を20～25μ塗布し、200℃で3分間焼付塗装を施し、その被処理板について試験したところ、表-1

の如く、本発明処理液で処理したものは、耐食性、塗料密着性共に優れた試験結果を示した。

実施例2～4

下記の実施例2～4の組成処理液を用いて、実施例1と同一条件で鋼板、亜鉛メッキ鋼板及びアルミニウム板を処理し、更に、実施例1と同一条件で塗装を行い、その塗装板について試験を行った。

実施例2の処理液組成

メタアクリロキプロピルトリ メトキシシラン (信越化学工業製、 商品名 KBM503)	5 g	水で1 Lに調整。 この時の pHは3.6で あつた。
エタノール	20 g	
ジルコン弗化水素酸	0.2 g	
チタン弗化水素酸	0.2 g	

実施例3の処理液組成

N-β(アミノエチル)γ-アミノ プロピルトリメトキシシラン (信越化学工業製、 商品名 KBM603)	30 g	水で1 Lに調整。 この時の pHは11.0 であつた。
チタン弗化アンモン	3 g	

比較例2の処理液組成

(実施例2の処理液組成からジルコン弗化水素酸及びチタン弗化水素酸を除いたもの)

メタアクリロキプロピルトリ メトキシシラン	5 g	水で1 Lに調整。 この時のpHは 3.5であつた。
エタノール	20 g	

比較例3の処理液組成

(実施例3の処理液組成からチタン弗化アンモンを除いたもの)

N-β(アミノエチル)γ-アミノ プロピルトリメトキシシラン	30 g	水で1 Lに調整。 この時のpHは 11.0であつた。

比較例4の処理液組成

(実施例4の処理液組成からジルコン弗化水素酸を除いたもの)

γ-アミノプロピルトリエト キシシラン	10 g	水で1 Lに調整。 この時のpHは 10.5であつた。

比較例5

アルミニウム板をアルカリ性脱脂剤(前述パー
コクリーナ3648)の1%加熱水溶液を用いて清

実施例4の処理液組成

γ-アミノプロピルトリエト キシシラン (信越化学工業製、 商品名 KBM903)	10 g	水で1 Lに調整。 この時の pHは10.6 であつた。
ジルコン弗化水素酸	1 g	

この時の実施例2～4処理液で処理したものの耐食性、塗料密着性は、表-1の如く優れた試験結果を示した。

比較例1～4

下記の比較例1～4の組成処理液を用いて、実施例1と同一条件で鋼板、亜鉛メッキ鋼材及びアルミニウム板を処理し、更に、実施例1と同一条件で塗装を行ない、この塗装板について試験を行なった。

比較例1の処理液組成

(実施例1の処理液組成からチタン弗化アンモンを除いたもの)

ビニルトリエトキシシラン	10 g	水で1 Lに調整。 この時のpHは 4.8であつた。
メタノール	100 g	

淨にした後、クロメート処理(登録商標ガンダライト713)の7%加熱水溶液で化成処理後水洗したものを、実施例1と同一条件で塗装を行ない、この塗装板について試験を行なった。

表 1

被処理物	処 理 態 様	浸水噴霧試験 (注1)	ゴバン目エリクセン (注2)	経時後のゴバン目 エリクセン(注3)
板	実施例 1	120 時間	100	
	2	120 〃	100	
	3	140 〃	100	
	4	120 〃	100	
	比較例 1	20 〃	100	
	2	20 〃	100	
	3	20 〃	100	
	4	20 〃	100	
	5	10 〃	10	
	実施例 1	240 〃	100	
	2	240 〃	100	
	3	300 〃	100	
断面メッキ 鋼板	4	240 〃	100	
	比較例 1	48 〃	100	
	2	48 〃	100	
	3	48 〃	100	
	4	48 〃	100	
	5	48 〃	20	
	実施例 1	500 〃	100	100
	2	500 〃	100	100
	3	500 〃	100	100
	4	500 〃	100	100
	比較例 1	72 〃	100	100
	2	72 〃	100	100
アルミニウム 板	3	72 〃	100	100
	4	72 〃	100	100
	5	500 〃	100	50
	比較例 1	72 〃	30	20
	2	72 〃	30	20
	3	72 〃	30	20

(注1) 浸水噴霧試験

JIS Z-2317 に準拠し(試験クロスガスト)部のフタレ発生までの時間で表記した。

(注2) ゴバン目エリクセン

日本塗料工業会「塗料試験法」記載の新薬法で1mm² ゴバン目100個を塗膜に切り、そのゴバン目が割かれた塗面の真面をエリクセン試験器で3mm押した後凸部の塗面に接着テープを圧着させる。次に、速にそのテープを塗面から引き剥して、ゴバン目から塗膜が剝離しなかつた目数を表示した。

(注3) 経時後のゴバン目エリクセン

被処理物を40℃で7日間放置後、塗装を行ない、その塗装板について(注2)の試験を行なった。

特許出願人 日本パーカライジング株式会社

代 理 人 秋 元 輝

向 秋 元 平 二